

О. А. Замышляева, А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова,  
Вад. В. Негребецкий, А. Н. Шумский<sup>а</sup>, С. Н. Тандура<sup>а</sup>,  
С. Ю. Быликин, Ю. Э. Овчинников<sup>б</sup>, С. А. Погожих<sup>б</sup>,  
Ю. И. Бауков

### СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2,2-ДИМЕТИЛ-4-R-1-ОКСА-4-АЗА-2-СИЛАБЕНЗОЦИКЛО- ГЕПТАН-5-ОНОВ\*

Разработан одnoreакторный синтез 2,2-диметил-4-R-1-окса-4-аза-2-силабензоциклогептан-5-онов ( $R = \text{Me}, \text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ) из N-метиламида салициловой кислоты и салициламида соответственно путем их обработки смесью гексаметилдисилазана и диметилхлорметилхлорсилана. Изучены гидролиз и другие реакции нуклеофильного замещения полученных семичленных силациклов. В случае силациклана с  $R = \text{Me}$  гидролиз приводит к соответствующему дисилоксану, в то время как силациклан с  $R = \text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  в зависимости от условий дает 2,2,6,6-диметил-4-(2-гидроксибензоил)-2,6-дисиламорфолин или его гидрохлорид. В силациклане с  $R = \text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  осуществлена замена хлора на фтор. Строение 2,2,6,6-тетраметил-4-(2-гидроксибензоил)-2,6-дисиламорфолина и его гидрохлорида, а также 2,2-диметил-4-R-1-окса-4-аза-2-силабензоциклогептан-5-онов ( $R = \text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{F}$ ) подтверждено РСА.

**Ключевые слова:** 1-окса-4-аза-2-силацикланы, система гексаметилдисилазан – диметилхлорметилхлорсилан, соединения пентакоординированного кремния, внутримолекулярная координация.

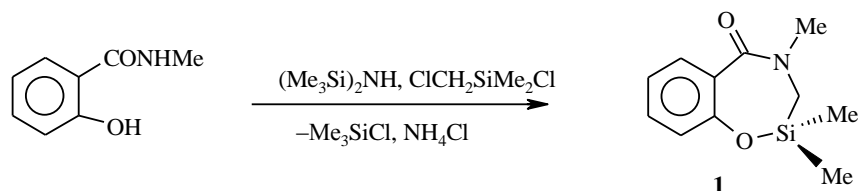
Ранее нами была описана общая стратегия синтеза шестичленных 1-окса-4-аза-2-силациклов – 2-сила-5-морфолинонов и 4-ацил-2-силаморфолинов [1–3], 4-ацил-2,6-дисиламорфолинов [1, 4] и 4-ацил-2,6-дисилапиперазинов [5] на основе незамещенных и функционально замещенных амидов карбоновых кислот и диметилхлорметилхлорсилана как циклосилилметилирующего реагента. Образование силациклов протекает через промежуточные соединения пентакоординированного кремния [1–5], обладающие повышенной реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения по сравнению с модельными соединениями тетраэдрического Si [6]. Возможности метода не исчерпываются синтезом шестичленных силациклов и могут быть использованы для получения их семичленных аналогов, привлекающих внимание особенностями своего конформационного строения, химического поведения и биологической активностью. Так, циклосилилметилированием производных салициламида нами получены 2,2-диметил-4-(2-триметилсилоксиэтил)-1-окса-4-аза-2-силабензоциклогептан-5-он, потенциальный корректор адаптационных механизмов [3], и 2,2,4-триметил-1-окса-4-аза-2-силабензоциклогептан-5-он [7].

\* Посвящается академику РАН М. Г. Воронкову в связи с его 80-летием.

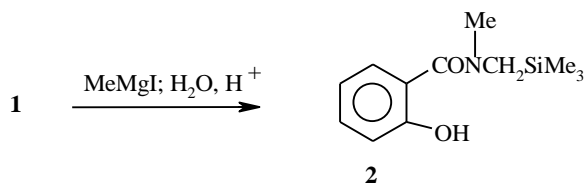
Отметим также недавно опубликованные данные о синтезе соответствующих семичленных силаетероциклов – бензосилаоксазагептана и силаспирана при действии  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  или  $\text{SiCl}_4$  на С,О-дилитиевое производное N-метил-N-фенилколамина [8].

В развитие исследований кремнийсодержащих производных салициламида в настоящей работе описан одностадийный способ N-хлорсилилметилирования и циклизации амида и N-метиламида салициловой кислоты системой гексаметилдисилазан–диметилхлорметилхлорсилан.

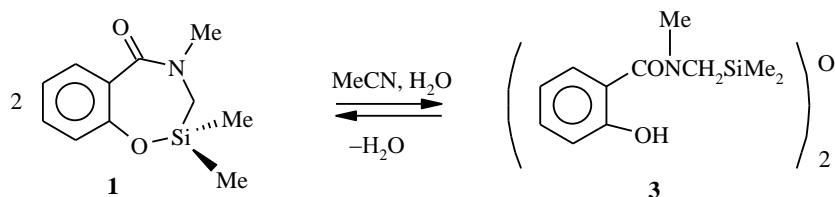
Использование в реакциях циклосилилметилирования предложенной нами ранее для N-хлорсилилметилирования амидов и лактамов системы гексаметилдисилазан–диметилхлорметилхлорсилан [9] позволило упростить синтез 2-сила-5-морфолинонов и 2-сила-4-ацилморфолинов путем введения в реакцию непосредственно амидов  $\alpha$ -гидроксикарбоновых кислот и N-ацилколамидов [1]. Аналогичным образом при нагревании N-метилсалициламида со смесью гексаметилдисилазана и диметилхлорметилхлорсилана нами в одну стадию и с высоким выходом был получен 2,2,4-триметил-1-окса-4-аза-2-силабензоциклогептан-5-он (**1**). Отметим, что ранее он был выделен нами при реакции N,O-бис(триметилсилил)-N-метилсалициламида с диметилхлорметилхлорсиланом [7].



В отличие от других силациклов, содержащих связи О–Si [10], соединение **1** не подвержено олигомеризации при хранении. Так, его образцы, хранившиеся более года при комнатной температуре, не обнаружили спектральных признаков олигомеризации и их молярная масса, определенная криоскопическим методом, практически не отличалась от вычисленной ( $M_{\text{найд}} = 222.2$ ,  $M_{\text{выч}} = 221.33$ ). По отношению к электрофильным реагентам ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , ацетил- и бензоилхлориды, уксусный ангидрид) при температурах до 120 °С полученное соединение оказалось нереакционноспособным. Однако силацикловое соединение **1** легко вступало в реакцию с метилмагниййодидом, давая N-триметилсилилметил-N-метилсалициламид (**2**).



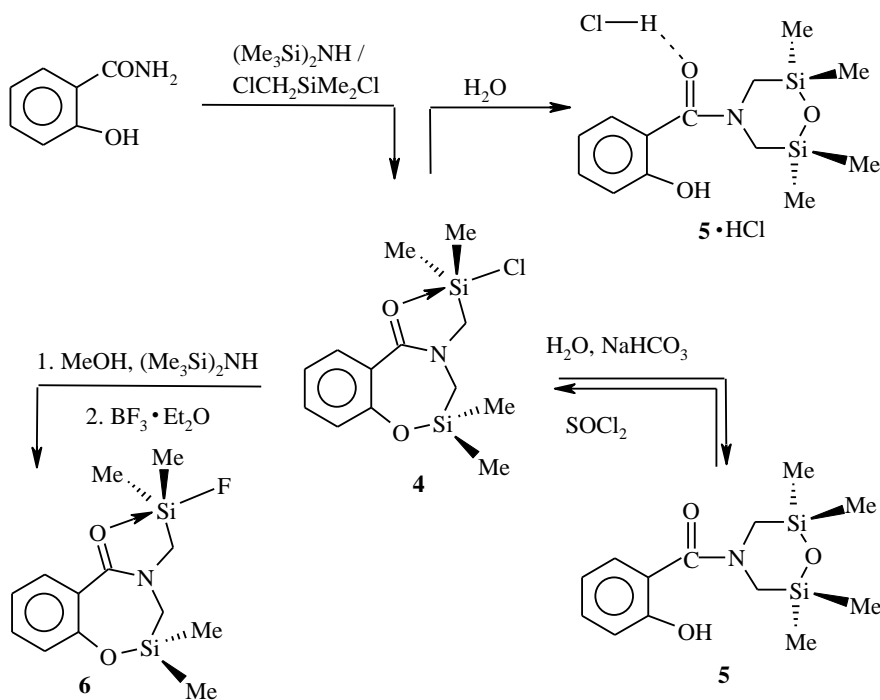
Гидролиз силациклана **1** при кипячении его раствора в хлороформе с избытком 10% водного раствора карбоната натрия в течение 5 ч не наблюдается. Однако в 10% водном растворе KOH при нагревании соединение **1** легко растворяется. После подкисления полученного раствора был выделен соответствующий дисилоксан **3** в виде белого кристаллического вещества. Последний получен также при кипячении раствора силациклана **1** в смеси ацетонитрил–вода, 1 : 1.



Особенностью дисилоксана **3** является его склонность к дегидратации при нагревании с превращением в исходный силациклан **1**. Такое превращение в частности происходило при попытке фракционирования дисилоксана **3** в вакууме.

В результате обработки салициламида избытком системы гексаметил-дисилазан–диметилхлорметилхлорсилан был получен 2,2-диметил-4-(диметилхлорсилилметил)-1-окса-4-аза-2-силабензоциклогептан-5-он (**4**), содержащий один тетра-, а второй пентакоординированный атомы кремния (схема 1).

Схема 1



Наличие внутримолекулярной координационной связи  $O \rightarrow Si$  в соединении **4** констатировано по присутствию в ИК спектре полос поглощения при  $1600$  и  $1523 \text{ см}^{-1}$  и соответствующих сигналов в спектрах ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  (табл. 1, ср. данные работы [11]), а также на основании рентгеноструктурного исследования.

В отличие от силациклана **1** гидролиз хлорида **4** легко протекает при его обработке в  $CHCl_3$  водным раствором  $NaHCO_3$  и приводит к 2,2,6,6-тетраметил-4-(2-гидроксибензоил)-2,6-дисиламорфолину (**5**), аналогично тому, как это имело место при гидролизе или аммонолизе  $N,N$ -бис(диметилхлорсилилметил)амидов [2, 5].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  соединений 4–6

Соединение	$\delta$ $^1\text{H}$ , м. д.		$\delta$ $^{13}\text{C}$ , м. д.				$\delta$ $^{29}\text{Si}$ , м. д.
	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{C(O)}$	Ar	
<b>4</b>	0.39	3.10	-2.46	39.74	170.58	152.62 C(O); 121.29 C(CO)	30.4
	0.68*	3.00*	7.24*	47.70*		121.78; 122.96; 130.72; 134.12	-36.3*
<b>5</b>	0.22	3.20	0.06	41.05	169.97	158.15 C(O); 117.98; 118.32; 118.40; 127.95; 131.83	9.7
<b>6</b>	0.39*	2.95	-2.58	39.97	169.48	152.01 C(O); 124.11 C(CO)	28.6
	0.38* (7.8)**	2.73*	1.63* (22.9)**	43.09* (40.0)**		121.38; 122.84; 130.57; 132.88	-17.0* (237.8)**

\* Группа или атом, связанные с пентакоординированным атомом кремния, или сигнал пентакоординированного атома Si.

\*\* КССВ с атомом фтора.

Дисиламорфолин **5** может быть получен и однореакторным способом из салициламида при кипячении его с избытком системы гексаметилдисилазан–диметилхлорметилхлорсилан с последующим гидролизом образующегося хлорида **4** без его выделения из смеси. Однако дисиламорфолин **5** при обработке тионилхлоридом легко претерпевает обратное превращение в хлорид **4**.

Сигналы групп  $\text{SiMe}_2$  и  $\text{NCH}_2$  в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **5** в дейтерохлороформе при  $-60$  °C регистрируются в виде двух пар синглетов с равной интенсивностью (табл. 1). Повышение температуры до комнатной сопровождается их последовательным уширением и коалесценцией в два синглета с усредненным химическим сдвигом. Понижение температуры восстанавливает исходную спектральную картину. Наблюдаемый динамический процесс характерен для заторможенного вращения вокруг амидной связи. Определенный методом динамического ЯМР барьер процесса составил 11.3 (по  $\text{NCH}_2$ ) и 11.6 ккал/моль (по  $\text{SiMe}_2$ ). Отметим, что в случае  $\text{PhC(O)NMe}_2$  величина барьера составила 15.3 ккал/моль [12]. Отличие барьера заторможенного вращения почти на 4 ккал/моль, видимо, связано с несколькими причинами, одной из которых, возможно, является изменение кислотности среды в растворах соединения **5**, содержащего фенольную гидроксильную группу.

Гидролиз хлорида **4** влагой воздуха при длительном его хранении в условиях отсутствия внешнего акцептора хлороводорода привел к образованию гидрохлорида 2,2,6,6-тетраметил-4-(2-гидроксибензоил)-2,6-дисиламорфолина (**5**•HCl). По данным рентгеноструктурного исследования кристаллов гидрохлорида, протонированию в молекуле дисиламорфолина **5** подвергается атом кислорода амидной группы (а не атом O дисилоксанового фрагмента), аналогично тому, как это наблюдается в случае аддуктов 4-ацил-2,6-дисиламорфолинов с сильными кислотами [13].

Замещение атома хлора на фтор в соединении **4** с сохранением фрагмента силациклана удалось осуществить путем его последовательной обработки смесью метанола с гексаметилдисилазаном и далее  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (см. схему 1). Реакция, вероятно, протекает через промежуточное образование соответствующего силилметоксида, который затем при обработке  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  превращается в конечный 2,2-диметил-4-(диметилфторсиллилметил)-1-окса-4-аза-2-силабензоциклогептан-5-он (**6**).

Наличие пентакоординированного атома кремния во фториде **6** установлено на основании его спектральных характеристик (см. табл. 1) и рентгеноструктурным исследованием.

Бициклические соединения **4** и **6** содержат пентакоординированный атом кремния в хелатном пятичленном цикле  $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{SiMe}_2\text{X}$ . Гипервалентный фрагмент  $\text{X}-\text{Si}(\text{C})_3-\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) в этих соединениях хорошо изучен на примере производных лактамов и амидов карбоновых кислот [11]. Особенностью соединений **4**, **6** является наличие конденсированного по связи  $\text{N}-\text{C}$  семичленного цикла, который относится к средним циклам и характеризуется повышенной внутренней энергией (напряжением). Однако это дополнение не вносит существенных изменений в установленный характер гипервалентного связывания в данном фрагменте. Параметры спектров ЯМР для соединений **4** и **6** в малополярных растворителях при небольшой концентрации и при комнатной температуре подтверждают наличие внутримолекулярного координационного взаимодействия  $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ . Так, в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  для каждого соединения наблюдаются по два сигнала. Химические сдвиги в слабом поле, 30.4 (соединение **4**) и 28.6 м. д. (соединение **6**), характерны для соединений ряда  $\text{XCH}_2\text{SiMe}_2\text{OAr}$  и соответствуют тетракоординированному атому кремния. Два других сигнала,  $-36.3$  (соединение **4**) и  $-17.0$  м. д. (соединение **6**), значительно смещены в сильное поле относительно модельных тетракоординированных соединений ряда  $\text{XCH}_2\text{SiMe}_2\text{Y}$ , для которых экранирование атома кремния находится в диапазоне  $25 \pm 5$  м. д., т. е. второй атом кремния в этих соединениях пентакоординирован. Близкие значения для пентакоординированного атома кремния,  $\delta_{\text{Si}} -39.0$  м. д., наблюдались в бис(*N*-диметилхлорсиллилметил)ацетамиде  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ , тогда как для второго (тетракоординированного) атома Si с аналогичным окружением  $\delta_{\text{Si}} 26.8$  м. д. ( $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) [14].

В соединении **6** пентакоординированный атом Si имеет химический сдвиг  $\delta_{\text{Si}} -17.0$  м. д., который близок химическим сдвигам гипервалентного кремния фторсодержащего бис(*N*-диметилфторсиллилметил)ацетамид-а  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{F})_2$ ,  $\delta_{\text{Si}} -23.5$ , тогда как в этой же молекуле для тетраэдрического кремния  $\delta_{\text{Si}} 29.0$  м. д. [14]. При переходе от хлор- (**4**,  $\delta_{\text{Si}} -36.3$  м. д.) к фторпроизводному (**6**,  $\delta_{\text{Si}} -17.0$  м. д.) уменьшение экранирования  $^{29}\text{Si}$  на 19.2 м. д. аналогично наблюдаемому для *N*-(диметилгалогенсиллилметил)-*N*-(1-фенилэтил)ацетамида,  $\delta_{\text{Si}}$  которого равно 18.8 м. д. (в  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) [15, 16]. Кроме того, меньшая величина прямой  $\text{KCCB } ^1J_{\text{SiF}} = 237.8$  Гц соединения **6** относительно значений 270–290 Гц, характерных для тетракоординированных кремнийорганических соединений, также свидетельствует о пентакоординированном состоянии атома кремния.

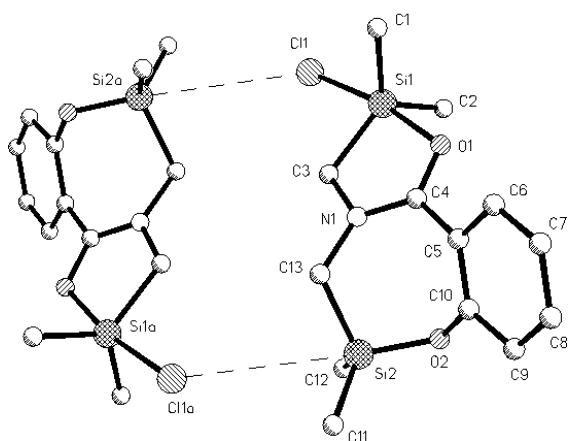


Рис. 1. Строение молекулы **4** в кристалле. Атомы Н не показаны. Пунктиром обозначены короткие контакты Si...Cl соседних молекул

При сравнении спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **4** и **6** (см. табл. 1) найдено, что при замене атома Cl на атом F экранирование атомов углерода увеличивается для  $\text{SiMe}_2$ ,  $\text{SiCH}_2$  и  $\text{C=O}$ , соответственно, на  $\Delta\delta^{13}\text{C} = -5.61$  (1.63–7.24),  $-4.61$  (43.09–47.70) и  $-1.10$  (169.48–170.58) м. д. Аналогичное наблюдается для O–Si-хелатных N-(диметилгалогенсилилметил)-N-(1-фенилэтил)ацетамидов – соответственно:  $-5.44$ ,  $-4.53$  и  $-1.58$  м. д. ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) [16].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соответствуют предложенным структурам соединений **4–6** (см. табл. 1 и экспериментальную часть).

Рентгеноструктурное исследование галогенидов **4** и **6** показало, что два атома Si в этих соединениях находятся в различных состояниях: пентакоординированном ( $\text{Si}_{(1)}$ ) и тетракоординированном ( $\text{Si}_{(2)}$ ). Аналоги различаются только галогензаместителями при пентакоординированном атоме Si (Cl в **4** и F в **6**). Тем не менее, их молекулы (рис. 1, 2) имеют в кристалле несколько различные конформации, а упаковка молекул различна принципиально, хотя пространственные группы структур одинаковы, а параметры элементарных ячеек в определенной степени сходны (табл. 2).

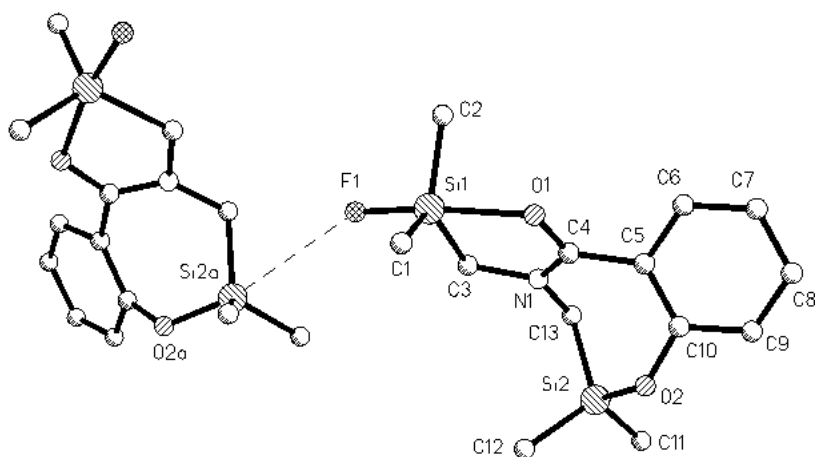


Рис. 2. Строение молекулы **6** в кристалле. Атомы Н не показаны. Пунктиром обозначен короткий контакт Si...F с соседней молекулой

**Основные параметры рентгенодифракционного эксперимента  
и кристаллоструктурные данные соединений **4**, **5**, **5•HCl**, **6****

Параметры	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5•HCl</b>	<b>6</b>
Брутто-формула	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> FNO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
T, К	210	290	100	130
a, Å	12.390(4)	9.394(6)	8.036(4)	10.592(5)
b, Å	10.386(3)	12.843(7)	9.674(4)	14.075(5)
c, Å	12.524(4)	15.142(9)	22.00(1)	11.524(5)
α, град.	90	109.37(4)	90	90
β, град.	95.48(2)	98.89(5)	99.16(1)	114.50(3)
γ, град.	90	105.28(5)	90	90
V, Å <sup>3</sup>	1604.2(8)	1603(2)	1689(1)	1563(1)
d <sub>выч</sub> , г•см <sup>-3</sup>	1.300	1.225	1.306	1.264
Пространственная группа, Z	P2 <sub>1</sub> /c, (4)	P $\bar{1}$ , (4)	P2 <sub>1</sub> /n, (4)	P2 <sub>1</sub> /c, (4)
2θ <sub>max</sub> (°)	52	48	58	52
Сканирование	ω/2θ	θ/2θ	ω/2θ	θ/2θ
Число измеренных отражений	3247	5081	10338	3051
Число отражений в МНК	3101	4671	3941	2883
Число параметров в МНК	252	351	269	252
Коэффициент поглощения, см <sup>-1</sup>	3.85	2.25	3.74	2.35
R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0.036	0.080	0.078	0.040
wR <sub>2</sub> (по всем отражениям)	0.096	0.258	0.121	0.106

Некоторое различие конформаций относится к форме центрального 7-членного гетероцикла, значения торсионных углов фрагмента C<sub>(10)</sub>–O<sub>(2)</sub>–Si<sub>(2)</sub>–C<sub>(13)</sub> расходятся на 16–26° в молекулах-аналогах. Однако "твист"-форма указанного гетероцикла с приближенной двойной осью, проходящей через атом Si<sub>(2)</sub> и середину связи C<sub>(4)</sub>–C<sub>(5)</sub>, в этих молекулах одинакова. Можно предположить, что рассматриваемые конформационные различия обусловлены высокой гибкостью фрагмента гетероцикла, содержащего атом кислорода.

Принципиальные же различия молекулярных упаковок в кристаллах **4** и **6** следует отнести на счет большой разницы длин связей Si–Cl и Si–F (0.65 Å) и разницы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Cl и F (0.4 Å), что приводит к существенному различию формы молекул-аналогов в области гипервалентного фрагмента. Несмотря на различие упаковок, в кристаллах **4** и **6** наблюдается характерное сближение атомов галогена и Si<sub>(2)</sub> соседних молекул. Именно, атомы Cl и F располагаются в оппозиции к связи Si<sub>(2)</sub>–O<sub>(2)</sub> на расстояниях 3.86 и 3.31 Å от атома Si, близких к соответствующим суммам ван-дер-ваальсовых радиусов (3.8 Å для Cl и Si, 3.4 Å для F и Si) [17]. При этом кристалл хлорида **4** состоит из centrosymmetric "димеров" (см. рис. 1), а в кристалле фторида **6** контактирующие подобным образом

Т а б л и ц а 3

Основные длины связей (*l*) в молекулах **4** и **6**

Связь	<i>l</i> , Å		Связь	<i>l</i> , Å	
	<b>4</b>	<b>6</b>		<b>4</b>	<b>6</b>
Cl <sub>(1)</sub> –Si <sub>(1)</sub>	2.308(1)		Si <sub>(2)</sub> –O <sub>(2)</sub>	1.671(2)	1.673(2)
F <sub>(1)</sub> –Si <sub>(1)</sub>		1.672(2)	O <sub>(1)</sub> –C <sub>(4)</sub>	1.278(2)	1.259(2)
Si <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)</sub>	1.961(1)	2.158(2)	N <sub>(1)</sub> –C <sub>(4)</sub>	1.316(2)	1.332(3)

Т а б л и ц а 4

Основные валентные углы ( $\omega$ ) в молекулах **4** и **6**

Угол	$\omega$ , град.		Угол	$\omega$ , град.	
	<b>4</b>	<b>6</b>		<b>4</b>	<b>6</b>
Cl(F) <sub>(1)</sub> –Si <sub>(1)</sub> –C <sub>(1)</sub>	94.2(1)	98.5(1)	C <sub>(2)</sub> –Si <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)</sub>	90.3(1)	87.6(1)
Cl(F) <sub>(1)</sub> –Si <sub>(1)</sub> –C <sub>(2)</sub>	93.7(1)	96.9(1)	C <sub>(3)</sub> –Si <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)</sub>	82.9(1)	79.2(1)
C <sub>(1)</sub> –Si <sub>(1)</sub> –C <sub>(2)</sub>	118.5(1)	117.9(1)	O <sub>(2)</sub> –Si <sub>(2)</sub> –C <sub>(12)</sub>	106.6(1)	105.0(1)
Cl(F) <sub>(1)</sub> –Si <sub>(1)</sub> –C <sub>(3)</sub>	88.0(1)	92.0(1)	O <sub>(2)</sub> –Si <sub>(2)</sub> –C <sub>(11)</sub>	110.8(1)	110.2(1)
C <sub>(1)</sub> –Si <sub>(1)</sub> –C <sub>(3)</sub>	119.6(1)	120.6(1)	C <sub>(12)</sub> –Si <sub>(2)</sub> –C <sub>(11)</sub>	114.6(1)	113.9(1)
C <sub>(2)</sub> –Si <sub>(1)</sub> –C <sub>(3)</sub>	121.6(1)	118.5(1)	O <sub>(2)</sub> –Si <sub>(2)</sub> –C <sub>(13)</sub>	102.1(1)	102.0(1)
Cl(F) <sub>(1)</sub> –Si <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)</sub>	170.81(5)	171.2(1)	C <sub>(12)</sub> –Si <sub>(2)</sub> –C <sub>(13)</sub>	113.4(1)	113.4(1)
C <sub>(1)</sub> –Si <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)</sub>	91.1(1)	86.0(1)	C <sub>(11)</sub> –Si <sub>(2)</sub> –C <sub>(13)</sub>	108.6(1)	111.4(1)

молекулы образуют бесконечные цепочки (см. рис. 2). Электростатическое взаимодействие Si...Hal проявляется здесь достаточно ясно (небольшой положительный заряд на атоме Si<sub>(2)</sub> обусловлен полярностью связи Si–O). Однако некоторое удлинение связей Si<sub>(2)</sub>–O<sub>(2)</sub> (1.67 Å) в структурах **4** и **6** по сравнению с обычными значениями 1.63–1.64 Å (например, в структурах **5** и **5·HCl**, см. табл. 3 и 5), видимо, обусловлено межмолекулярным координационным взаимодействием Hal→Si, хотя и очень слабым. На это взаимодействие указывает и большее раскрытие координационного тетраэдра атома Si<sub>(2)</sub> в соединениях **4** и **6** в направлении O<sub>(2)</sub>–Si<sub>(2)</sub>...Hal, чем у атомов Si в соединениях **5** и **5·HCl** (телесные углы Si<sub>(2)</sub>–C<sub>(11)</sub>–C<sub>(12)</sub>–C<sub>(13)</sub> в первых двух структурах на 10–17° больше).

Т а б л и ц а 5

Основные длины связей (*l*) в структурах **5** и **5·HCl**

Связь	<i>l</i> , Å		Связь	<i>l</i> , Å	
	<b>5</b>	<b>5·HCl</b>		<b>5</b>	<b>5·HCl</b>
Si <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)</sub>	1.630(4)	1.636(3)	Si <sub>(21)</sub> –O <sub>(21)</sub>	1.639(4)	
Si <sub>(2)</sub> –O <sub>(1)</sub>	1.640(4)	1.637(3)	O <sub>(22)</sub> –C <sub>(27)</sub>	1.240(7)	
O <sub>(2)</sub> –C <sub>(7)</sub>	1.216(7)	1.292(5)	O <sub>(23)</sub> –C <sub>(29)</sub>	1.356(7)	
O <sub>(3)</sub> –C <sub>(9)</sub>	1.345(7)	1.362(5)	N <sub>(21)</sub> –C <sub>(27)</sub>	1.355(7)	
N <sub>(1)</sub> –C <sub>(7)</sub>	1.340(7)	1.297(5)			



Основные валентные углы ( $\omega$ ) в молекулах **5** и **5•HCl**

Угол	$\omega$ , град.		Угол	$\omega$ , град.
	<b>5</b>	<b>5•HCl</b>		<b>5</b>
O <sub>(1)</sub> -Si <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	110.1(3)	108.5(2)	O <sub>(21)</sub> -Si <sub>(21)</sub> -C <sub>(22)</sub>	107.9(3)
O <sub>(1)</sub> -Si <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	108.8(3)	112.2(2)	O <sub>(21)</sub> -Si <sub>(21)</sub> -C <sub>(21)</sub>	111.0(3)
C <sub>(1)</sub> -Si <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	110.7(4)	111.6(3)	C <sub>(22)</sub> -Si <sub>(21)</sub> -C <sub>(21)</sub>	112.3(4)
O <sub>(1)</sub> -Si <sub>(1)</sub> -C <sub>(5)</sub>	105.0(3)	105.7(2)	O <sub>(21)</sub> -Si <sub>(21)</sub> -C <sub>(25)</sub>	105.6(3)
C <sub>(1)</sub> -Si <sub>(1)</sub> -C <sub>(5)</sub>	109.9(4)	108.0(3)	C <sub>(22)</sub> -Si <sub>(21)</sub> -C <sub>(25)</sub>	112.5(3)
C <sub>(2)</sub> -Si <sub>(1)</sub> -C <sub>(5)</sub>	112.3(3)	110.6(2)	C <sub>(21)</sub> -Si <sub>(21)</sub> -C <sub>(25)</sub>	107.4(3)
O <sub>(1)</sub> -Si <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>		112.6(2)	O <sub>(21)</sub> -Si <sub>(22)</sub> -C <sub>(23)</sub>	108.2(3)
O <sub>(1)</sub> -Si <sub>(2)</sub> -C <sub>(4)</sub>		108.1(2)	O <sub>(21)</sub> -Si <sub>(22)</sub> -C <sub>(24)</sub>	109.6(3)
O <sub>(1)</sub> -Si <sub>(2)</sub> -C <sub>(6)</sub>	105.4(3)	104.7(2)	C <sub>(23)</sub> -Si <sub>(22)</sub> -C <sub>(24)</sub>	114.0(3)
C <sub>(3)</sub> -Si <sub>(2)</sub> -C <sub>(6)</sub>	110.4(4)	107.7(2)	O <sub>(21)</sub> -Si <sub>(22)</sub> -C <sub>(26)</sub>	104.0(3)
C <sub>(4)</sub> -Si <sub>(2)</sub> -C <sub>(6)</sub>	110.0(3)	111.9(2)	C <sub>(23)</sub> -Si <sub>(22)</sub> -C <sub>(26)</sub>	110.8(3)
Si <sub>(1)</sub> -O <sub>(1)</sub> -Si <sub>(2)</sub>	129.3(3)	130.3(2)	C <sub>(24)</sub> -Si <sub>(22)</sub> -C <sub>(26)</sub>	109.8(3)
			Si <sub>(21)</sub> -O <sub>(21)</sub> -Si <sub>(22)</sub>	128.8(3)

Гипервалентные фрагменты молекул **4** и **6** имеют обычную конфигурацию искаженной тригональной бипирамиды. Выходы атома Si из плоскости экваториальных заместителей в сторону атома галогена ( $\Delta_{Si}$ ) 0.06 и 0.19 Å соответственно. Таким образом, гипервалентная связь O-Si-Hal во фториде **6** более асимметрична, на что указывает и большая длина связи O→Si. Соотношения между длинами компонент гипервалентных связей и параметрами  $\Delta_{Si}$  в этих структурах хорошо соответствуют зависимостям, установленным ранее [18] для соединений пентакоординированного кремния.

Молекулы дисиламорфолина **5** и его гидрохлорида **5•HCl** (рис. 3 и 4) содержат 6-членные дисилоксановые гетероциклы, имеющие фактически одинаковую конформацию "кресла" с плоскостью симметрии, проходящей через атомы O и N. Искажение этой симметрии можно оценить средней разностью абсолютных значений соответственных торсионных углов по обеим сторонам указанной плоскости; она составляет всего 2° и 7° между двумя кристаллографически независимыми молекулами соединения **5** и 6° в гидрохлориде **5•HCl**. Соответственные длины связей и валентные углы в гетероциклах рассматриваемых соединений очень близки (см. табл. 5 и 6).

Кристаллографически независимые молекулы в структуре **5** отличаются друг от друга ориентацией плоскости гидроксифенильной группы: молекула A переходит в B при повороте этой плоскости относительно связи C<sub>(7)</sub>-C<sub>(8)</sub> на 46°. По-видимому, это конформационное различие обеспечивает наиболее плотную упаковку молекул в кристалле, одновременно позволяя всем группам OH и C=O участвовать в H-связях. Пары молекул A и B образуют centrosymmetrichные тетрамерные H-ассоциаты (рис. 3). Параметры водородных связей (O<sub>(3)</sub>...O<sub>(22)</sub> 2.77 Å, H<sub>(3)</sub>...O<sub>(22)</sub> 1.93 Å, O<sub>(3)</sub>-H<sub>(3)</sub>...O<sub>(22)</sub> 154° и O<sub>(23)</sub>...O<sub>(2a)</sub> 2.62 Å, H<sub>(23)</sub>...O<sub>(2a)</sub> 1.76 Å, O<sub>(23)</sub>-H<sub>(23)</sub>...O<sub>(2a)</sub> 170°) свидетельствуют об их средней силе.

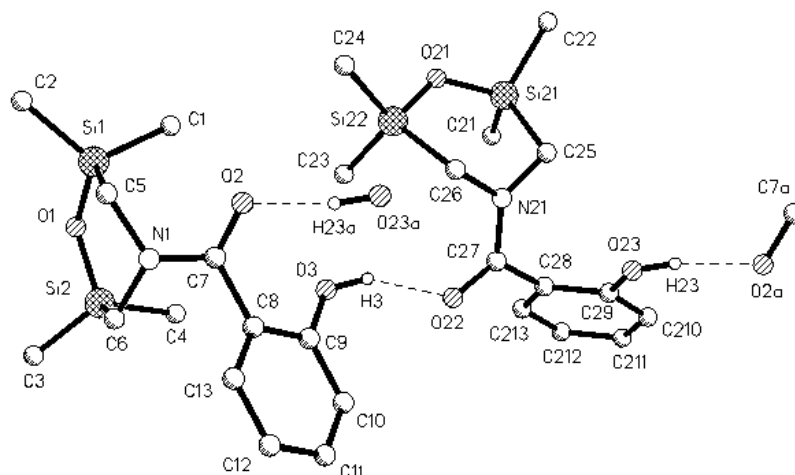


Рис. 3. Кристаллографически независимая часть центросимметричного тетрамерного N-ассоциата в структуре **5**. Показаны атомы Н групп ОН и водородные связи. Атомы с индексом (а) принадлежат молекулам второй половины тетрамера

Протонирование, хотя и частичное, группы  $C_{(7)}=O_{(2)}$  в структуре **5**·HCl удлиняет эту связь на 0.05–0.07 Å по сравнению с соответствующими в структуре **5** (см. табл. 4 и 5), делая ее промежуточной между двойной и одинарной (1.36 Å для  $C_{(9)}-O_{(3)}$ ). Расстояния  $Cl_{(1)}-H_{(2)}$  1.49(3) Å и  $O_{(2)}-H_{(2)}$  1.39(3) Å увеличены по сравнению с обычными в молекуле HCl и группе ОН на 0.2 и 0.4 Å соответственно, т. е. данное соединение действительно следует считать аддуктом **5**·HCl. Кроме указанной сильной связи с молекулой **5** группа HCl образует водородную связь  $Cl_{(1)}\dots H_{(3a)}-O_{(3a)}$  с соседней молекулой (см. рис. 3), параметры которой  $Cl_{(1)}\dots O_{(3a)}$  3.048(3) Å,  $Cl_{(1)}\dots H_{(3a)}$  2.22(4) Å,  $Cl_{(1)}\dots H_{(3a)}-O_{(3a)}$  170(4)° свидетельствуют о средней силе связи. Эти Н-связи объединяют молекулы в кристалле **5**·HCl в вытянутые вдоль оси *b* цепи. Характер межмолекулярных контактов в гидрохлориде **5**·HCl будет обсужден в отдельном сообщении.

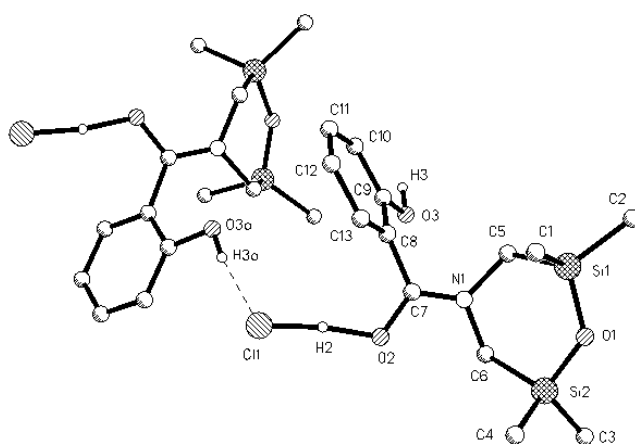


Рис. 4. Строение гидрохлорида **5**·HCl в кристалле. Показаны атомы Н групп ОН и HCl. Н-связи  $Cl\dots NO$  объединяют связанные винтовой осью 0.5–*x*, 0.5+*y*, 0.5–*z* молекулы в вытянутые вдоль оси *b* цепи

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений получены в тонком слое, в растворах и в кюветах из КВг на двухлучевом спектрометре Specord IR-75. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  растворов исследованных соединений в  $\text{CDCl}_3$  получены на спектрометре Varian XL-400 с рабочими частотами 400.0, 100.6 и 79.5 МГц соответственно в импульсном режиме с последующим преобразованием Фурье,  $^2\text{H}$ -стабилизацией резонансных условий, внутренний стандарт ТМС.

**2,2,4-Триметил-1-окса-4-аза-2-силабензоциклопептан-5-он (1).** А. К смеси 10.9 г (0.072 моль) *N*-метилсалициламида и 11.6 г (0.072 моль) гексаметилдисилазана в 30 мл *o*-ксилола при перемешивании добавляют 10.2 г (0.072 моль) диметилхлорметилхлорсилана и кипятят 5 ч. Реакционную смесь фильтруют, фильтрат упаривают. Фракционированием остатка получают 13.1 г (82%) соединения **1** с т. кип. 180–182 °С/8 мм рт. ст. ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1624 (NCO). По данным [7]: т. кип. 178–180 °С (7 мм рт. ст.). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1624 (NCO).

Б. В перегонную колбу помещают 2.4 г 1,1,2,2-тетраметил-1,2-бис[(*N*-метил-2-гидроксибензоиламино)метил]-1,2-дисилоксана (**3**). Фракционированием в вакууме этого соединения получают 2.14 г (92%) соединения **1** с т. кип. 179–183 °С (8 мм рт. ст.). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1624 (NCO).

***N*-Метил-*N*-триметилсилилметилсалициламид (2).** К раствору 3.6 г (0.022 моль) метилмагнийиодида в 50 мл эфира добавляют при перемешивании 4.9 г (0.022 моль) соединения **1** в 30 мл эфира. После разложения реакционной смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , отгонки растворителя и перекристаллизации выпавших из эфира кристаллов получают 4.01 г (77 %) соединения **2** с т. пл. 142–143 °С (эфир). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.05 (9H, с,  $\text{SiMe}_3$ ); 2.99 (2H, с,  $\text{NCH}_2\text{Si}$ ); 3.35 (3H, с,  $\text{NMe}$ ); 6.40–7.33 (4H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9.28 (H, с, OH). Найдено, %: С 60.65; Н 7.90; N 5.97; Si 11.79.  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}$ . Вычислено, %: С 60.72; Н 8.07; N 5.90; Si 11.83.

**2,2-Диметил-4-(диметилхлорсилилметил)-1-окса-4-аза-2-силабензоциклопептан-5-он (4).** А. Смесь 6.8 г (0.05 моль) салициламида, 19.3 г (0.12 моль) гексаметилдисилазана и 35.5 г (0.25 моль) диметилхлорметилхлорсилана в 50 мл абсолютного *o*-ксилола кипятят при перемешивании 10 ч. Горячую реакционную смесь фильтруют, летучие соединения удаляют, а остаток закристаллизовывают добавлением 20 мл *o*-ксилола. Получают 17.7 г (76%) хлорида **4** с т. пл. 118–121 °С (*o*-ксилол). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1600 и 1523 (NCO), 1580 (Ar). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.39 (6H, с,  $\text{OSiMe}_2$ ); 0.68 (6H, с,  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ); 3.00 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{SiCl}$ ); 3.10 (2H, с,  $\text{NCH}_2\text{SiO}$ ); 7.12, 7.44, 6.95, 7.49 (4H, т, д, т, д, д, д,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: С 49.70; Н 6.31; Si 17.77.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2\text{Si}_2$ . Вычислено, %: С 49.72; Н 6.42; Si 17.89.

Кристаллы для проведения рентгеноструктурного исследования готовят перекристаллизацией соединения **4** из *n*-ксилола.

Б. В смесь 3.0 г (0.01 моль) соединения **5** и 10 мл *o*-ксилола при перемешивании добавляют по каплям 1.2 г (0.01 моль) тионилхлорида. Через 24 ч выпавший осадок отфильтровывают и получают 3.0 г (95%) соединения **4** с т. пл. 121–124 °С (*n*-ксилол). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1600 и 1525 (NCO), 1580 (Ar).

**Гидролиз 2,2,4-триметил-1-окса-4-аза-2-силабензоциклопептан-5-она (1).** А. Кипятят раствор 5 г (0.023 моль) силациклана **1** в 10 мл хлороформа с 5 мл водного раствора  $\text{NaHCO}_3$  в течение 5 ч, отделяют органический слой, удаляют хлороформ и фракционируют остаток в вакууме. Выделяют 4.8 г (96%) исходного соединения **1**, с т. кип. 180–182 °С (8 мм рт. ст.).

Б. Растворяют 2.5 г (0.011 моль) силациклана **1** в 15 мл 10% раствора KOH при слабом нагревании, полученный раствор подкисляют 0.01 моль/л серной кислотой до pH 6, выпавший через сутки кристаллический осадок отфильтровывают. Получают 1.8 г (72%) 1,1,2,2-тетраметил-1,2-бис[(*N*-метил-2-гидроксибензоиламино)метил]-1,2-дисилоксана (**3**), т. пл. 108–109 °С. ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1597 (NCO). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.04 (6H, с,  $2\text{SiMe}_2$ ); 3.15 (2H, с,  $\text{NCH}_2\text{Si}$ ); 3.31 (6H, с,  $2\text{NMe}$ ); 6.42–7.34 (4H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9.16 (2H, с,  $2\text{OH}$ ). Найдено, %: С 58.30; Н 7.43.  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_2$ . Вычислено, %: С 57.36; Н 7.00.

В. К раствору 2.5 г (0.011 моль) силациклана **1** в 8 мл ацетонитрила добавляют 3 мл (0.16 моль) воды. Реакционную смесь при интенсивном перемешивании кипятят 5 ч, раствор охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из

смеси ацетонитрил–вода, 1 : 1. Получают 2.0 г (77%) 1,1,2,2-тетраметил-1,2-бис[(N-метил-2-гидроксibenзоиламино)метил]-1,2-дисилоксана (**3**) с т. пл. 106–108 °С. ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1597 (NCO).

**2,2,6,6-Тетраметил-4-(2-гидроксibenзоил)-2,6-дисиламорфолин (5)**. А. Раствор 21 г (0.067 моль) соединения **4** в 100 мл  $\text{CHCl}_3$  перемешивают 2 ч с водным раствором гидрокарбоната натрия (5.6 г  $\text{NaHCO}_3$  в 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). Органический слой отделяют, водный экстрагируют 50 мл  $\text{CHCl}_3$ , из объединенных органических слоев удаляют растворитель, а остаток кристаллизуют из 40 мл толуола. Выпавшие кристаллы отделяют, получают 17.8 г (90 %) соединения **5** с т. пл. 150–152 °С (толуол). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1637 (NCO), 1600, 1590 (Ar). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 0.22 (6H, с, 2SiMe<sub>2</sub>); 3.20 (4H, с, 2CH<sub>2</sub>); 6.99 (1H, д,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ); 6.83 (1H, т,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ); 7.27 (1H, т,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ); 7.31 (1H, т,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ) (Ar); 9.38 (1H, с, OH). Найдено, %: С 52.79; Н 7.14.  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}_2$ . Вычислено, %: С 52.84; Н 7.16.

Кристаллы соединения **5** для рентгеноструктурного исследования получают из толуола.

Б. В смесь 6.85 г (0.05 моль) салициламида, 20.1 г (0.125 моль) гексаметилдисилазана и 50 мл толуола добавляют при перемешивании 35.5 г (0.25 моль) диметилхлорметилхлорсилана. Полученную смесь кипятят 8 ч; фильтруют, раствор упаривают. Остаток растворяют в 50 мл  $\text{CHCl}_3$  и перемешивают с водным раствором гидрокарбоната натрия (4.2 г  $\text{NaHCO}_3$  в 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) 2 ч. Органический слой отделяют, водный слой экстрагируют 30 мл  $\text{CHCl}_3$ . Из объединенных органических слоев удаляют растворитель, остаток закристаллизовывают в 30 мл толуола и получают 10.9 г (74 %) соединения **5** с т. пл. 150–152 °С (толуол). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1637 (NCO), 1600, 1590 (Ar).

**Гидрохлорид 2,2,6,6-тетраметил-4-(2-гидроксibenзоил)-2,6-дисиламорфолина (5•HCl)**. Образец хлорида **4** хранят в условиях, не исключавших доступ атмосферной влаги в течение полугода. Его т. пл. изменяется от 118–121 °С (*n*-кислол) до 146–150 °С. Получают соединение (**5•HCl**) с т. пл. 146–150 °С. ИК спектр (Specord M82,  $\text{CaF}_2$ , вазелин),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1735, 1640 (NCO), 1606, 1573 (Ar). Найдено, %: С 47.02; Н 6.68; N 4.22.  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ClNO}_3\text{Si}_2$ . Вычислено, %: С 47.04; Н 6.68; N 4.22.

Кристаллы соединения **5•HCl** для рентгеноструктурного исследования получают из бензола.

**2,2-Диметил-4-(диметилфторсилметил)-1-окса-4-аза-2-силабензоциклогептан-5-он (6)**. В смесь 1.5 г (4.8 ммоль) хлорида **4** и 10 мл бензола при перемешивании и охлаждении добавляют смесь из 1.55 г (9.6 ммоль) гексаметилдисилазана, 0.31 г (9.6 ммоль) метилового спирта и 10 мл бензола; через 24 ч осадок ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) отфильтровывают, реакцию смесь упаривают, остаток растворяют в 10 мл бензола и по каплям при охлаждении добавляют 0.23 г (1.6 ммоль)  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ; через 24 ч реакцию смесь упаривают, добавляют 10 мл диэтилового эфира, выпавший осадок 0.25 г удаляют. Эфир удаляют, остаток закристаллизовывают добавлением 10 мл гептана и получают 0.75 г (52%) соединения **6** с т. пл. 102–105 °С (эфир). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1620, 1578 (NCO), 1600 (Ar). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 0.38 (6H, с, SiMe<sub>2</sub>); 0.39 (6H, с, SiMe<sub>2</sub>); 2.73 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 2.95 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.93 (1H, д,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ); 7.39 (1H, т,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ); 7.10 (1H, т,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ) и 7.51 (1H, д,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ) (Ar). Найдено, %: С 51.98; Н 6.94; N 4.21.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{FNO}_2\text{Si}_2$ . Вычислено, %: С 52.49; Н 6.78; N 4.71.

Кристаллы соединения **6** для рентгеноструктурного анализа получают из эфира.

**Рентгеноструктурное исследование.** Кристаллоструктурные параметры и основные характеристики рентгенодифракционных экспериментов для соединений **4**, **5**, **5•HCl** и **6** представлены в табл. 2. Эксперименты проведены на дифрактометрах Syntex P2<sub>1</sub> (**4** и **6**), Siemens P3/PC (**5**) и SMART CCD (**5•HCl**) ( $\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы Н структур **4**, **5•HCl** и **6** выявлены разностным синтезом и уточнены изотропно. В структуре **5** атомы Н помещены в рассчитанные положения и уточнены по модели "наездника" с фиксированными тепловыми параметрами  $U$ , равными  $1.2U_c$  для групп  $\text{CH}_2$  и  $1.5U_c$  для метильных групп ( $U_c$  – эквивалентный тепловой параметр соответствующего атома углерода). Для полученного от кристалла **6** массива отражений проведен профильный анализ по программе PROFIT [19]. Все расчеты проведены на IBM PC по программам SHELXTL PLUS (версия 5.0) [20]. Координаты атомов в структурах депонированы в Кембриджском банке структурных данных, основные длины связей и валентные углы приведены в табл. 3–6.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты № 98-03-32999 и 97-03-33783), а также ГК РФ по ВО (МНТП "Общая и техническая химия" П.Т.402.95, проект № 01.0204ф) за финансовую поддержку работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. И. Бауков, А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, Е. А. Мамаева, О. А. Замышляева, Н. А. Анисимова, Вад. В. Негребецкий, *ЖОрХ*, **32**, 1259 (1996).
2. Е. А. Мамаева, О. В. Агафонова, Вад. В. Негребецкий, А. Г. Шипов, Ю. И. Бауков, А. С. Лосев, *Хим.-фарм. журн.*, № 6, 26 (1994).
3. A. V. Kurochka, O. A. Afanasova, A. S. Losev, E. A. Mamaeva, S. Yu. Bylikin, Vad. V. Negrebetsky, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Yu. I. Baukov, *Metal-Based Drugs*, **5**, 25 (1998).
4. Е. П. Крамарова, Вад. В. Негребецкий, А. Г. Шипов, Ю. И. Бауков, *ЖОХ*, **64**, 1222 (1994).
5. О. А. Замышляева, А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, Вад. В. Негребецкий, Ю. Э. Овчинников, С. А. Погожих, Ю. И. Бауков, *ХТС*, 1077 (1999).
6. C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Yuong, *Chem. Rev.*, **93**, 1371 (1993).
7. А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, С. Ю. Быликин, Е. А. Мамаева, Г. С. Зайцева, В. Н. Сергеев, Ю. И. Бауков, *ЖОХ*, **63**, 1195 (1993).
8. I. D. Kostas, C. G. Screttas, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, *Tetrah. Lett.*, **38**, 8761 (1997).
9. А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, Ю. И. Бауков, *ЖОХ*, **64**, 1220 (1994).
10. В. М. Дьяков, Г. И. Орлов, *Средние азотсодержащие силацикланы*, НИИТЭХИМ, Москва, 1985, 11.
11. М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, Ю. И. Бауков, *Металлоорганическая химия*, **4**, 1210 (1991).
12. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, Мир, Москва, **1**, 1968.
13. A. G. Shipov, E. P. Kramarova, E. A. Mamaeva, O. A. Zamyshlyeva, Vad. V. Negrebetsky, Yu. E. Ovchinnikov, S. A. Pogozhikh, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, Yu. I. Baukov, *J. Organometal. Chem.*, in press.
14. Вад. В. Негребецкий, Ю. И. Бауков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1912 (1997).
15. Вад. В. Негребецкий, Е. П. Крамарова, А. Г. Шипов, Ю. И. Бауков, *ЖОХ*, **67**, 1304 (1997).
16. Vad. V. Negrebetsky, A. G. Shipov, E. P. Kramarova, V. V. Negrebetsky, Yu. I. Baukov, *J. Organomet. Chem.*, **530**, 1 (1997).
17. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
18. Ю. Э. Овчинников, А. А. Мачарашвили, Ю. Т. Стручков, А. Г. Шипов, Ю. И. Бауков, *Журн. структур. химии*, **35**, 100 (1994).
19. В. Е. Стрельцов, В. Е. Заводник, *Кристаллография*, **34**, 1369 (1989). [*Sov. Phys. Crystallogr.*, 1989 (Engl. Transl.)].
20. G. M. Sheldrick, *SHELXTL PC Version 5.0. An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1994.

Российский государственный медицинский университет, Москва 117869  
e-mail: baukov.rgtm@mtu-net.ru

Поступило в редакцию 04.11.2000

<sup>a</sup>Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913  
e-mail: stas@ioc.ac.ru

<sup>b</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 117813  
e-mail: ovchinn@mailru.com